

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Abstract (Basic): DE 2612359 A

Electrophotographic recording material with an organic polymer (I) as photoconductor contains 5-35 wt.% plasticiser (II) with photoconducting properties, w.r.t. (I). Pref. (I) is polyvinylcarbazole (Ia) and (II) is a cpd. with a system of 2-4 condensed aromatic or heterocyclic rings and cyclic ether gp(s)., pref. linked to the condensed ring system by an ester by an ester or ether gp.

Properties and esp. the sensitivity are much better than with conventional plasticisers.

(II) has the formula $R-CH_2-R_1$, $R-CH_2-O-R_1$, $R-CH_2-O-CO-R_1$ or $R-CO-OR_1$ (in which R is the condensed ring system and R_1 the cyclic ether gp.). E.g. the use of 2-dibenzofuran-2-yl-methoxymethyl-tetrahydrofuran instead of a non-photoconductive plasticiser in a material based on (Ia) increased the dark decay time and reduced the exposure time needed over a wide range of wavelengths, with little effect on the physical properties.

51

Int. Cl. 2:

G 03 G 5/07

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 12 359 A 1

11

Offenlegungsschrift 26 12 359

21

Aktenzeichen:

P 26 12 359.1-51

22

Anmeldetag:

24. 3. 76

43

Offenlegungstag:

29. 9. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial

71

Anmelder:

Turlabor AG, Zumikon (Schweiz)

74

Vertreter:

Bartels, H.; Brandes, J., Dipl.-Chem. Dr.; Held, M., Dr.-Ing.;
Wolff, M., Dipl.-Phys.; Pat.-Anwälte, 7000 Stuttgart u. 8000 München

72

Erfinder:

Hartmann, Heinz, Mönchaltorf (Schweiz)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DT 26 12 359 A 1

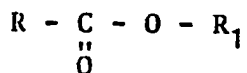
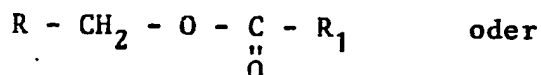
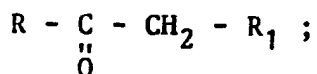
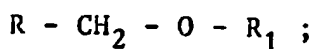
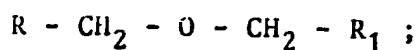
- / -

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial mit einem aus einem organischen Polymeren bestehenden Photoleiter, dadurch gekennzeichnet, daß es bezogen auf den aus einem organischen Polymeren bestehenden Photoleiter 5 bis 35 Gew.-% eines Weichmachers mit photoleitenden Eigenschaften enthält.
2. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als aus einem organischen Polymeren bestehenden Photoleiter Polyvinylcarbazol enthält.
3. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Weichmacher mit photoleitenden Eigenschaften Verbindungen mit kondensierten, aromatischen oder heterocyclischen Ringsystemen aus 2 bis 4 Einzelringen enthält.
4. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Weichmacher mit photoleitenden Eigenschaften mindestens einen cyclischen Äther enthält.
5. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Weichmacher eine Verbindung enthält, die ein kondensiertes Ringsystem aufweist, das über eine Ester- oder Äthergruppe mit einem cyclischen Ätherrest verbunden ist.
6. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Weichmacher mindestens eine Verbindung einer der folgenden Formeln enthält:

2612359

- 2 -



worin bedeuten:

R den Rest eines kondensierten aromatischen oder heterocyclischen Ringsystems und

R₁ den Rest eines cyclischen Äthers.

7. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Weichmacher mindestens eine Verbindung einer der angegebenen Formeln enthält, in denen R für den Rest eines kondensierten aromatischen oder heterocyclischen Ringsystems mit photoleitenden Eigenschaften steht.
8. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Weichmacher mindestens eine Verbindung einer der angegebenen Formeln enthält, in denen R₁ für den Rest eines cyclischen Äthers mit Lösungswirkung für Polymere steht.

709839/0382

2612359

3

Reg. Nr. 124 962

PATENTANWÄLTE

Dr.-Ing. Wolff
H. Bartels
Dipl.-Chem. Dr. Brandes
Dr.-Ing. Held
Dipl.-Phys. Wolff

8 München 22, Thierschstraße 8

Tel. (089) 293287
Telex 0523325 (patwo d)
Telegrammadresse:
wolffpatent, münchen
Postscheckkonto Stuttgart 7211
(BLZ 60010070)
Deutsche Bank AG, 14/28830
(BLZ 60070070)
Bürozeit: 8-12 Uhr, 13-16.30 Uhr
außer samstags

22. März 1976

25/2

T U R L A B O R A G
8126 Zumikon / Schweiz

Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial

709839/0382

2612359

- 1 - 4

Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial mit einem aus einem organischen Polymeren bestehenden Photoleiter.

Zur Herstellung elektrophotographischer Aufzeichnungsmaterialien ist es bekannt, als organischen Photoleiter Polyvinylcarbazol (im folgenden kurz als PVCa bezeichnet), d.h. ein vergleichsweise hartes und sprödes Polymer zu verwenden. Dabei wird beispielsweise wie folgt verfahren:

PVCa wird in einem flüchtigen Lösungsmittel, z.B. Dioxan und/oder Chlorbenzol, gelöst, worauf die Lösung nach bekannten Methoden auf einen Träger aufgetragen wird. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt auf dem Träger ein spröder Film. Die optimale Schichtstärke dieses Films hängt dabei von den jeweiligen Erfordernissen des elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials ab. Häufig sind Schichten von 20 bis 50 μ erforderlich.

Nachteilig an diesen Aufzeichnungsmaterialien ist, daß sich bedingt durch die Art der Erzeugung des PVCa-Filmes, durch die Art der Trocknung und die relativ große Dicke des Filmes leicht Spannung^{en} in dem Film oder der Schicht bilden, welche rasch zu Rissen und zu einem Abblättern des Filmes bzw. der Schicht vom Träger führen. Im übrigen ist die Haftung des PVCa auf den verschiedenen Trägern oftmals verbesserungswürdig.

Bisher hat man versucht das bestehende Problem dadurch zu lösen, daß man der zur Bildung des Filmes vorgesehenen Beschichtungsmasse einen Weichmacher zugibt, z.B. Diphenylphthalat, Polyphenyläther, Sanitizer B 16 (Monsanto) usw.

709839/0382

5
- 2 -

Nachteilig an der Verwendung dieser Weichmacher ist, daß, um eine genügend große Wirkung zu erzielen, vergleichsweise große Mengen, d.h. 20 bis 30 Gew.-% Weichmacher zugefügt werden müssen, was zu einer empfindlichen Verschlechterung der Eigenschaften des herzustellenden elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials führt.

Aufgabe der Erfindung ist es, elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere verbesserter Empfindlichkeit anzugeben.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß sich die gestellte Aufgabe dadurch lösen läßt, daß man zur Herstellung der Aufzeichnungsmaterialien Verbindungen verwendet, die die Funktion eines Weichmachers erfüllen und gleichzeitig selbst photoleitende Eigenschaften aufweisen und dabei in Verbindung mit photoleitenden Polymeren gut haftende, nicht reiße und vollkommen transparente, d.h. klare Filme oder Schichten liefern.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial mit einem aus einem organischen Polymeren bestehenden Photoleiter, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es, bezogen auf den aus einem organischen Polymeren bestehenden Photoleiter 5 bis 35 Gew.-% eines Weichmachers mit photoleitenden Eigenschaften enthält.

Erfindungsgemäße elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien lassen sich in einfacher Weise dadurch herstellen, daß man der zur Erzeugung des elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials vorgesehenen Beschichtungsmasse vor dem Auftragen auf einen entsprechenden Träger 5 bis 35 Gew.-% eines Weichmachers mit photoleitenden Eigenschaften oder eines weichmachenden Photoleiters, bezogen auf den aus einem organischen Polymeren bestehenden Photoleiter beimischt, worauf man das erhaltene Gemisch auf den Träger aufträgt und aufrocknet.

709839/0382

6
- 8 -

In der Zeichnung sind dargestellt in:

Figur 1 ein Teil eines elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials nach der Erfindung, schematisch dargestellt und

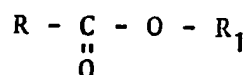
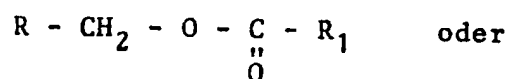
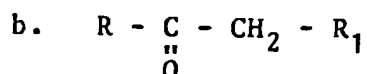
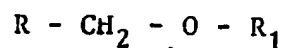
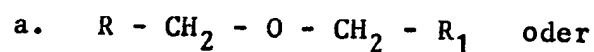
Figur 2 eine graphische Darstellung einer erfindungsgemäß erzielbaren Verbesserung eines elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials, gemessen unter stationärer Spannung.

Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung enthält das elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial als Photoleiter Polyvinylcarbazol.

In vorteilhafter Weise enthält das Aufzeichnungsmaterial als Weichmacher mit photoleitenden Eigenschaften Verbindungen mit kondensierten aromatischen oder heterocyclischen Ringsystemen aus 2 bis 4 Einzelringen.

Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß verwendbaren Weichmachern mit photoleitenden Eigenschaften um Äther und Ester von kondensierten aromatischen, homo- oder heterocyclischen Verbindungen mit cyclischen Äthern.

In vorteilhafter Weise können die erfindungsgemäß verwendbaren Weichmacher einer der folgenden Formeln entsprechen:



709839/0382

7
- 4 -

worin bedeuten:

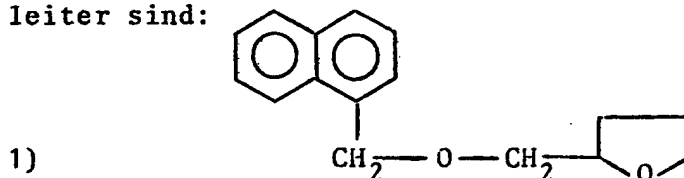
R einen kondensierten, aromatischen, homo- oder heterocyclischen Ring und

R₁ einen cyclischen Äther.

In vorteilhafter Weise leitet sich der Rest R von einer Verbindung mit photoleitenden Eigenschaften ab, d.h. die Reste R sollen die Photoleitung der Verbindungen bewirken. Im einzelnen kann R beispielsweise stehen für einen Naphthalin-, Chinolin-, Anthracen-, Pyren-, Fluoren-, Dibenzofuran- oder Dibenzothiophenreste. R steht somit in vorteilhafter Weise für den Rest einer bekannten Verbindung mit photoleitenden oder photoleitfähigen Eigenschaften.

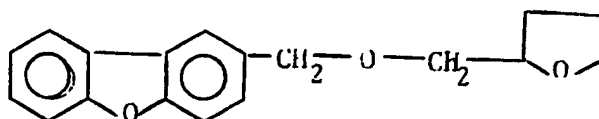
In vorteilhafter Weise steht R₁ für einen Rest eines cyclischen Äthers, z.B. einen Tetrahydrofuran-, 1,3-Dioxolan- oder einen 1,3-Dioxanrest. R₁ steht somit für den Rest einer Verbindung, die sich durch ein gutes Lösungsvermögen für Polymere auszeichnet. Als Bestandteil der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen sollen sie die plastifizierenden Eigenschaften dieser Verbindungen sicherstellen und deren Neigung zur Kristallisation unterdrücken, da bekanntlich kondensierte Kohlenwasserstoffe häufig gut kristallisierende Verbindungen sind. R₁ steht somit für den Rest einer Verbindung mit Weichmachereigenschaften.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Weichmacher mit photoleitfähigen Eigenschaften oder Beispiele für weichmachende Photoleiter sind:

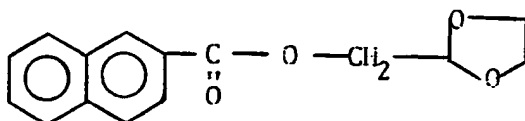


8
- 5 -

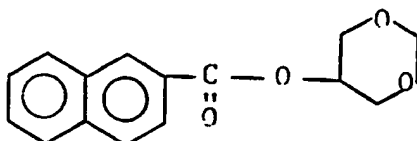
2)



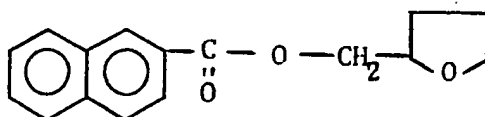
3)



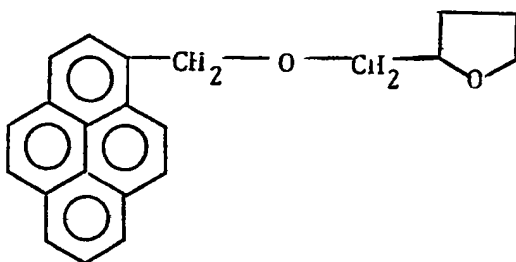
4)



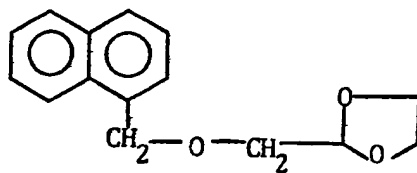
5)



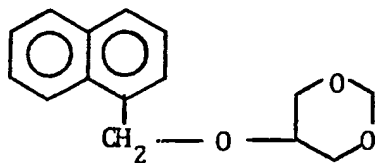
6)

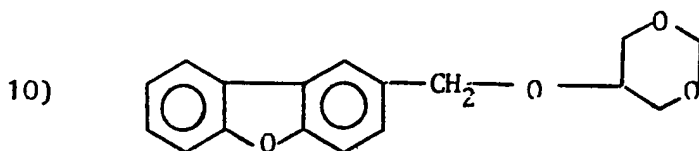
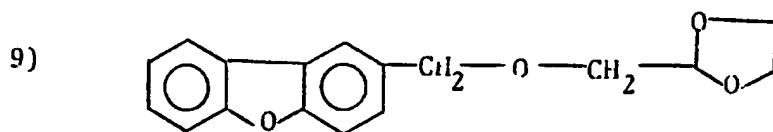


7)



8)

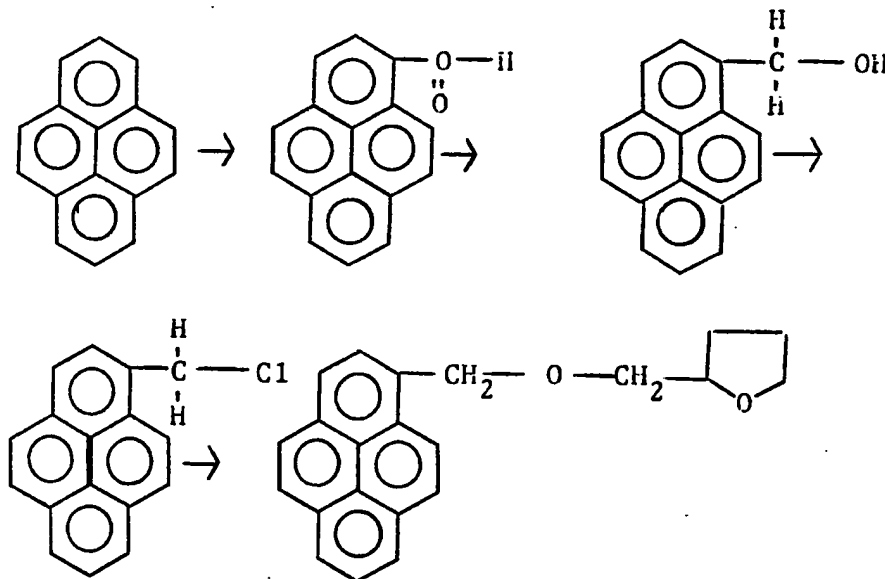




Bei den unter 2, 7 und 9 erwähnten Verbindungen handelt es sich beispielsweise um Reaktionsprodukte mit Glycerinaldehyd, einem Isomerengemisch aus 5-Hydroxy-1,3-dioxan und 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan, das nicht getrennt wurde.

Erfindungsgemäß verwendbare Weichmacher mit photoleitenden Eigenschaften lassen sich beispielsweise nach den im folgenden angegebenen Syntheseverfahren herstellen:

A. Verknüpfung über eine Ätherbrücke, Syntheseweg 1:



10
- 1 -

- a. Pyren wird nach dem von H. Vollmann und Mitarbeitern angegebenen Verfahren mit POCl_3 ; N-Methylformanilid in o-Dichlorbenzol formyliert. Verwiesen wird auf Liebigs Annalen der Chemie, 531:107 (1937);
- b. 3-Pyrenaldehyd wird nach Meerwein - Ponndorf zum entsprechenden Carbinol reduziert.

Von der Reaktionsmischung, bestehend aus 54,85 g 3-Pyrenaldehyd, 48,6 g Aluminiumisopropylat und 1700 ml Isopropanol wird das Isopropanol ganz langsam abdestilliert, bis im Destillat mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und $\text{I}n\text{HCl}$ kein Aceton mehr nachweisbar ist. Dann wird nicht ganz bis zur Trockene eingeeengt, mit Wasser versetzt, mit HCl angesäuert, filtriert, der Niederschlag mit Wasser neutral gewaschen und nach dem Trocknen aus Alkohol umkristallisiert.

Smp. $126-8^\circ\text{C}$ - Ausbeute: 80%.

- c. Pyrencarbinol wird mit SOCl_2 in Dioxan zur entsprechenden Chlormethylverbindung chloriert.

5,76 g 3-Pyrencarbinol, 25 ml trockenes Dioxan und 3,1 g SOCl_2 werden 1 Stunde lang miteinander verrührt, wobei sich das Ausgangsmaterial unter Erwärmen löst und später die Chlorverbindung gut kristallin und rein ausfällt.

Smp. 144°C - Ausbeute: fast quantitativ.

Elementaranalyse:

	Ber.	Gef.
C	81,45 %	81,61 %
H	4,39 %	4,47 %
Cl	14,16 %	13,98 %

11
- 8 -

d. Reaktion der Chlormethylverbindung mit Tetrahydrofurfurylalkoholat

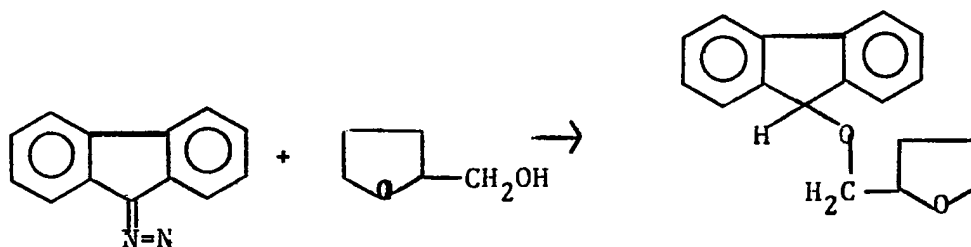
3,2 g NaH 55% in Öl werden in 60 g frisch destilliertem Tetrahydrofurfurylalkohol gelöst. Dann werden 12,5 g 3-Chlormethylpyren in 40 ml Tetrahydrofurfurylalkohol zugegeben und 1 1/2 Stunden lang bei 50 bis 55°C gerührt. Anschließend wird in Wasser gegeben, angesäuert und mit Äther extrahiert. Die organische Phase wird dann über Na₂SO₄ getrocknet und in einer wirksamen Kolonne destilliert.

Sdp. 0,1 mm Hg: 225 - 230°C;

Gelbliches, hochviskoses Öl, das auch nach mehreren Wochen bei Zimmertemperatur nicht kristallisiert.

Elementaranalyse:	Ber.	Gef.
C	83,51 %	83,10 %
H	6,37 %	6,44 %

B. Verknüpfung über eine Ätherbrücke, Syntheseweg 2



8,6 g Diazofluoren in 40 ml Tetrahydrofurfurylalkohol werden unter Wasserkühlung vorsichtig mit 5 ml Bortrifluorid-Ätherat, 48% BF₃, versetzt und über Nacht gerührt. Dann wird in Wasser gegeben, mit Chloroform extrahiert, die organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand nach dem Entfernen des Lösungsmittels zweimal im Hochvakuum destilliert.

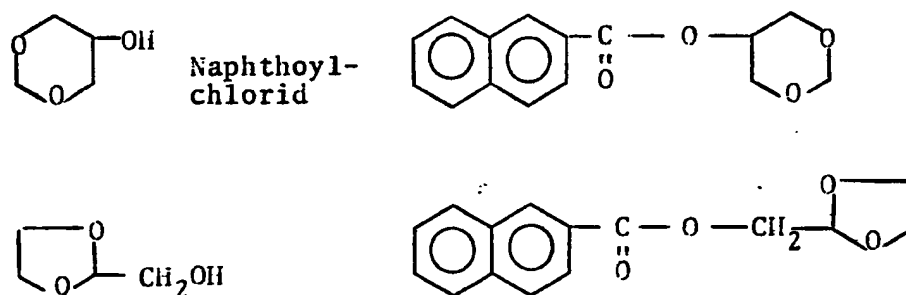
Sdp. 0,3 mm Hg: 160°C;

Elementaranalyse:	Ber.	Gef.
C	81,17 %	80,98 %
H	6,81 %	6,85 %

709839/0382

12
- 8 -

C. Verknüpfung über eine Esterbrücke



Zu einer Lösung aus 7,8 g frisch destilliertem Glycerinformal in 37 ml absolutem Pyridin wird bei 10°C bis 15°C eine Lösung aus 14,3 g 2-Naphthoylchlorid in 37 ml absolutem Chloroform zuge tropft. Dann wird über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt, in Wasser gegeben, mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit verdünnter HCl gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und destilliert. Sdp: 0,1 mm Hg: 165 - 170°C.

Elementaranalyse:

	Ber.	Gef.
C	69,75 %	69,79 %
H	5,46 %	5,40 %

Beispiel

Zu 12,88 g einer 12%igen Lösung von PVCa in Dioxan werden 0,433 g des Weichmachers mit photoleitenden Eigenschaften oder des weichmachenden Photoleiters Nr. 2 gegeben. Dann wird mit 12 g Dioxan verdünnt, worauf 0,360 g 2,4,5,7-Tetranitrofluoren-9 zugegeben werden. Dann wird gerührt, bis sich alles gelöst hat. Die Masse wird dann auf einen Schichtträger aufgetragen, z.B. auf Nesaglas aufgestrichen, und langsam getrocknet, so daß die Schichtstärke nach dem Trocknen etwa 20 bis 22 µ beträgt.

Das erfindungsgemäße elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial läßt sich nach üblichen bekannten Reproduktionsverfahren zur Erzeugung von Bildern verwenden. Ein bekanntes Verfahren, nach dem gearbeitet werden kann, ist beispielsweise das aus der US-PS 3 901 696 bekannte Verfahren.

Die Träger elektrophotographischer Aufzeichnungsmaterialien der Erfindung können aus den üblichen bekannten Schichtträgermaterialien bestehen.

Die folgende Tabelle 1 gibt die erfindungsgemäß erzielbaren Effekte, gemessen in einer Aufladungs-/Entladungsanordnung wieder.

Dabei bedeuten:

t_{10} dunkel: Der Zeitraum, der bis zum Verlust der ersten 10% der Ladung ohne Belichtung verstreicht.

t_{50} : Der Zeitraum, der bis zum Verlust von 50% der anfänglichen Aufladung unter Belichtung verstreicht.

Es wurde mit 5 mW/cm^2 Leistung der angegebenen Wellenlängen belichtet.

Die Schichten enthalten dieselben Mengen Weichmacher und Sensibilisator. Die Koronaspannung war in allen Fällen negativ.

Tabelle 1

Weichmacher (nicht photo- leitende Ref.)		Weichmachende Photoleiter									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Schichtstärke (u)	3	3	4	4	4	4	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4
Aufladung (V)	480-490	530-540	540-550	505-525	545-590	550-600	590-600	480-550			
t ₁₀ (Sek.)	4,4	9,0	15,5	9,9	12,2	15,5	15,0	15,0	9,9	9,9	
Wellenlänge (nm)		t ₅₀ (Sek.)									
367	5,9	4,7	4,3	4,0	4,0	4,2	4,0	4,0	3,3	3,3	
386	1,7	1,3	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	
396	1,6	1,1	0,9	1,0	1,0	1,0	0,95	0,95	0,8	0,8	
435	1,8	1,4	1,2	1,2	1,1	1,2	1,15	1,15	1,0	1,0	
473	2,6	1,9	1,7	1,9	1,9	1,8	1,7	1,7	1,5	1,5	
499	3,2	2,3	2,0	2,15	2,3	2,0	1,9	1,9	1,9	1,9	
542	2,7	2,2	2,0	2,2	2,2	1,8	1,85	1,85	2,0	2,0	
580	3,0	2,5	2,3	2,5	2,5	1,8	2,2	2,2	2,3	2,3	
618	3,1	2,7	2,5	2,6	2,7	1,9	2,4	2,4	2,5	2,5	
680	4,6	4,3	3,9	4,1	4,3	2,8	3,7	3,7	4,0	4,0	

709839/0382

2612359

14
- 14 -

Die folgende Tabelle 2 ist eine tabellarische Darstellung der mit den erfindungsgemäß verwendeten Weichmachern mit photoleitenden Eigenschaften erzielbaren Plastifizierung, gemessen nach König. Ebenso die Abrißfestigkeit der erfindungsgemäßen Schichten, gemessen mit Adhäsionstester Elcumeter Mod. 106.

Im Falle der in Figur 1 dargestellten schematischen Ansicht eines elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials ist mit den Bezugszeichen 1 der Schichtträger oder das Substrat und mit dem Bezugszeichen 2 die aufgebraachte elektrophotographische Schicht bezeichnet. d ist die Schichtstärke dieser Schicht.

Im Falle der in Figur 2 dargestellten graphischen Darstellung einer erfindungsgemäß erzielbaren Verbesserung eines elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials, gemessen unter stationärer Spannung, wurde mit durch additive Farbauszugsfilter gefiltertem Licht belichtet.

Im einzelnen bedeuten:

R = Rotfilter
V = Violettfilter
G = Grünfilter
D = Dunkelstrom

2612359

16

- 4 -

Tabelle 2

	Weichmachende Photoleiter						
	Referenz	1	2	3	5	6	7
Abrißfestigkeit (kg/cm^2)	12	17-22	6-10	15-17	13-16	15-17	14-17
Pendelhärte	153	156	153	158	152	158	150

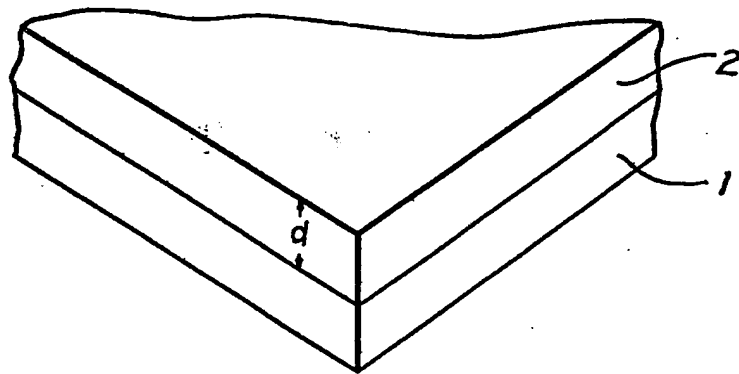
709839/0382

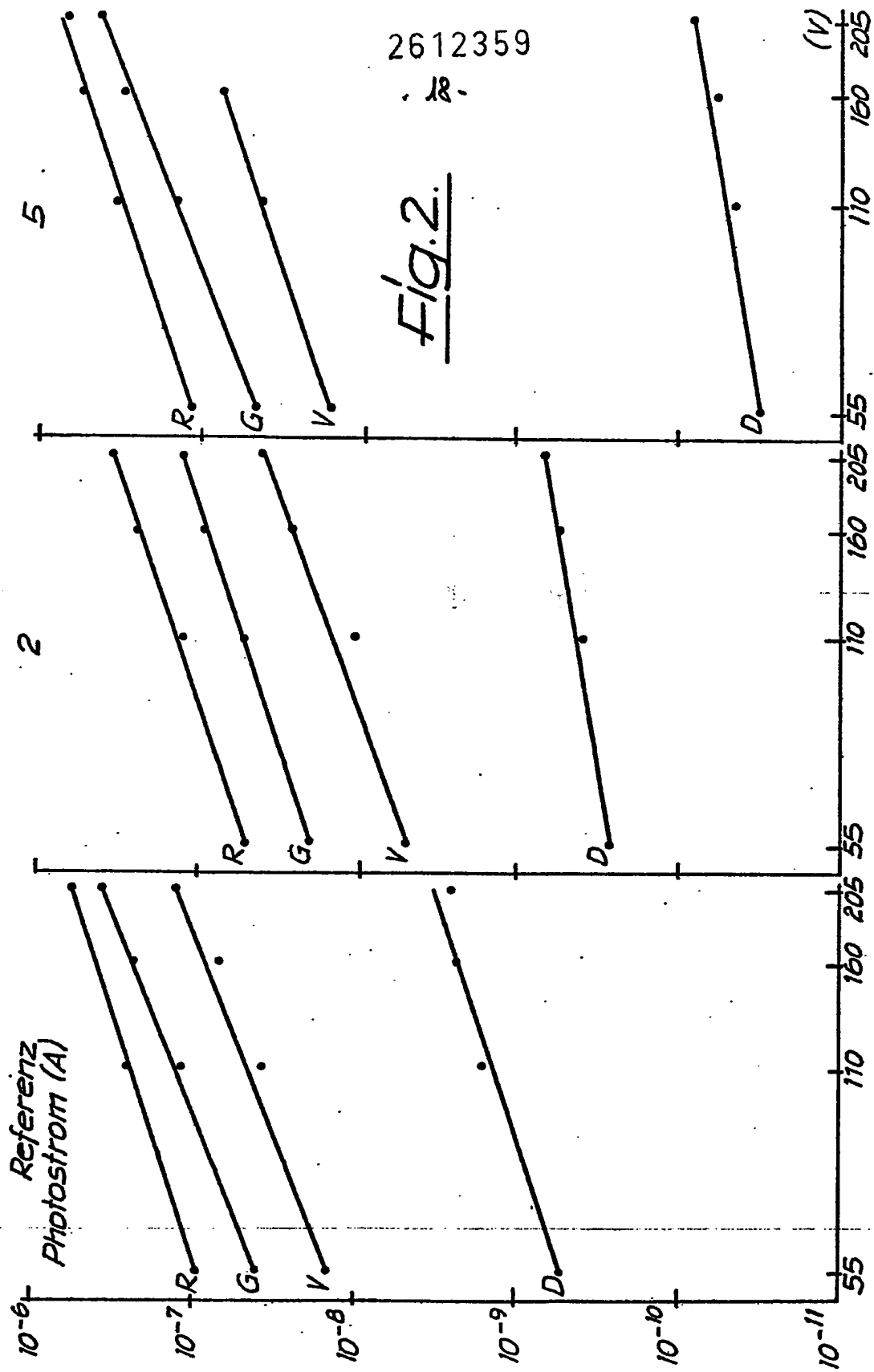
17

Leerseite

19 -

Fig. 1.





709839/0382

Reg.-Nr. 124 962